

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

05.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月11日
Date of Application:

REC'D 23 DEC 2004

WIPO

PCT

出願番号 特願2004-068428
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2004-068428]

出願人 太平洋セメント株式会社
Applicant(s):

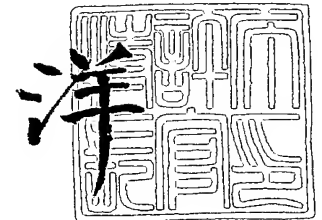
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P-7857
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大作 2 - 4 - 2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
 【氏名】 沢木 大介
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大作 2 - 4 - 2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
 【氏名】 佐野 奨
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大作 2 - 4 - 2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
 【氏名】 本間 健一
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大作 2 - 4 - 2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
 【氏名】 一坪 幸輝
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大作 2 - 4 - 2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
 【氏名】 松本 健一
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大作 2 - 4 - 2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
 【氏名】 市川 牧彦
【特許出願人】
 【識別番号】 000000240
 【氏名又は名称】 太平洋セメント株式会社
 【代表者】 鯨島 章男
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 055538
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

水硬率 (H.M.) が 1.8～2.3、ケイ酸率 (S.M.) が 1.3～2.3、鉄率 (I.M.) が 1.3～2.8 である焼成物の粉碎物と、石膏を含む水硬性組成物であって、

水硬性組成物中の全 SO_3 に対する 2 水石膏及び半水石膏中の SO_3 の割合が 40 質量% 以上であり、かつ、2 水石膏及び半水石膏の含量に対する半水石膏の割合が SO_3 換算で 30 質量% 以上であることを特徴とする水硬性組成物。

【請求項 2】

焼成物が、1.0 質量% 以下のフッ素を含有する請求項 1 記載の水硬性組成物。

【請求項 3】

焼成物が、産業廃棄物、一般廃棄物及び建設発生土から選ばれる一種以上を原料として製造した焼成物である請求項 1 又は 2 に記載の水硬性組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】水硬性組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、水和熱を小さくすることができ、かつ流動性に優れるモルタルやコンクリートを製造することができる水硬性組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

わが国では、経済成長、人口の都市部への集中に伴い、産業廃棄物や一般廃棄物等が増している。従来から、前記廃棄物の大半は、焼却によって十分の一程度に減容化し埋め立て処分されているが、最近では埋め立て処分場の残余容量が逼迫していることから、新しい廃棄物処理方法の確率が緊急課題になっている。この課題に対処するために、従来よりセメント産業では、産業廃棄物、一般廃棄物等をセメント原料として再資源化している（例えば、特許文献1）。

【0003】

【特許文献1】特開昭56-120552号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、廃棄物をセメント原料として大量に使用すると、セメント中の $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 量が増加し、その結果、セメントの水和熱が上昇するという問題があった。また、そのようなセメントと混和剤を用いてモルタルやコンクリートを製造する場合には、モルタルフローやスランプが小さくなり、フローロスやスランプロスも大きくなるという問題もあった。

【0005】

本発明は、上記従来技術の問題点、知見に鑑みなされたものであって、その目的は、水和熱を小さくすることができ、かつ流動性に優れるモルタルやコンクリートを製造することができる水硬性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

かかる実情において、本発明者らは、鋭意研究した結果、特定の水硬率、ケイ酸率および鉄率を有する焼成物の粉碎物と、石膏とを組み合わせることにより、水硬性組成物の水和熱を小さくすることができ、かつ流動性も優れることを見だし、本発明を完成させたものである。

【0007】

即ち、本発明は、水硬率（H.M.）が1.8～2.3、ケイ酸率（S.M.）が1.3～2.3、鉄率（I.M.）が1.3～2.8である焼成物の粉碎物と、石膏を含む水硬性組成物であって、

水硬性組成物中の全 SO_3 に対する2水石膏及び半水石膏中の SO_3 の割合が40質量%以上であり、かつ、2水石膏及び半水石膏の含量に対する半水石膏の割合が SO_3 換算で30質量%以上であることを特徴とする水硬性組成物である（請求項1）。このような構成の水硬性組成物であれば、水和熱を小さくすることができるうえ、流動性が良好なモルタルやコンクリートを製造することができる。

上記焼成物は、1.0質量%以下のフッ素を含有することが好ましい（請求項2）。焼成物がフッ素を含有することにより、水硬性組成物の水和熱をより小さくすることができるとともに、流動性の向上を図ることができる。

また、上記焼成物は、産業廃棄物、一般廃棄物及び建設発生土から選ばれる一種以上を原料として製造した焼成物とすることができる（請求項3）。焼成物の原料として、産業廃棄物、一般廃棄物及び建設発生土から選ばれる一種以上のものを使用することにより、廃棄物の有効利用を促進させることができる。

【発明の効果】

【0008】

本発明の水硬性組成物は、水和熱を小さくすることができ、かつ流動性に優れるモルタルやコンクリートを製造することができる。

また、本発明の水硬性組成物では、産業廃棄物、一般廃棄物及び建設発生土から選ばれる一種以上を原料として使用することができるので、廃棄物の有効利用の促進にも貢献することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で使用する焼成物は、水硬率 (H.M.) が1.8~2.3、ケイ酸率 (S.M.) が1.3~2.3、鉄率 (I.M.) が1.3~2.8のものである。

焼成物の水硬率 (H.M.) が小さくなると、該焼成物中の $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (以降、 C_3A と略す) と $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (以降、 C_4AF と略す) の含有量が多くなり、モルタルやコンクリートの流動性が低下する傾向にある。また、焼成物の焼成も困難となる。一方、水硬率 (H.M.) が大きくなると、モルタルやコンクリートの初期強度は向上するが、長期強度の伸びが鈍くなる傾向にある。そのため、水硬率 (H.M.) は1.8~2.3が好ましく、より好ましくは2.0~2.2である。

焼成物のケイ酸率 (S.M.) が小さくなると、該焼成物中の C_3A と C_4AF の含有量が多くなり、モルタルやコンクリートの流動性が低下する傾向にある。また、焼成物の焼成も困難となる。一方、ケイ酸率 (S.M.) が大きくなると、モルタルやコンクリートの流動性面では好ましいが、 C_3A と C_4AF の含有量が少なくなり、焼成物の焼成が困難になる。そのため、ケイ酸率 (S.M.) は1.3~2.3が好ましい。

焼成物の鉄率 (I.M.) が小さくなると、モルタルやコンクリートの流動性面では好ましいが、焼成物の粉碎性が低下する。一方、鉄率 (I.M.) が大きくなると、焼成物中の C_3A の含有量が多くなり、モルタルやコンクリートの流動性が低下する傾向にある。そのため、鉄率 (I.M.) は1.3~2.8が好ましい。

【0010】

本発明においては、上記焼成物は1.0質量%以下のフッ素を含有することが好ましい。フッ素を1.0質量%以下含有することにより、水硬性組成物の水和熱をより小さくすることができるとともに、モルタルやコンクリートの流動性の向上を図ることができる。焼成物中のフッ素含有量が1.0質量%を越えると、大幅に凝結が遅延するので好ましくない。焼成物中のより好ましいフッ素含有量は、凝結時間の観点から、0.5質量%以下であり、特に好ましくは0.05~0.4質量%である。

【0011】

焼成物の原料としては、一般のポルトランドセメントクリンカー原料、すなわち石灰石、生石灰、消石灰等の CaO 原料、珪石、粘土等の SiO_2 原料、粘土等の Al_2O_3 原料、鉄滓、鉄ケーキ等の Fe_2O_3 原料を使用することができる。

なお、本発明においては、焼成物の原料として、前記原料に加えて、産業廃棄物、一般廃棄物及び建設発生土から選ばれる一種以上を使用することができる。焼成物の原料として、産業廃棄物、一般廃棄物及び建設発生土から選ばれる一種以上のものを使用することは、廃棄物の有効利用を促進させることができ好ましいことである。ここで、産業廃棄物としては、例えば、生コンスラッジ、各種汚泥 (例えば、下水汚泥、浄水汚泥、建設汚泥、製鉄汚泥等)、建設廃材、コンクリート廃材、ボーリング廃土、各種焼却灰、鋳物砂、ロックウール、廃ガラス、高炉2次灰等が挙げられる。一般廃棄物としては、例えば、下水汚泥乾粉、都市ごみ焼却灰、貝殻等が挙げられる。建設発生土としては、建設現場や工事現場等から発生する土壌や残土、さらには廃土壌等が挙げられる。

また、フッ素原料としては、蛍石 (CaF_2) の他、リン酸工業炉やリン酸肥料製造炉から製造される珪フッ化ソーダやその煤煙、半導体や電気電子機器工業で使用されたフッ素系洗浄剤を含む排水を処理した残渣等のフッ素含有廃棄物を使用することができる。

【0012】

上記各原料を所定のH.M.、S.M.、I.M.となるように混合し、好ましくは1200～1550℃で焼成することにより、焼成物が製造される。より好ましい焼成温度は1350～1450℃である。

。

各原料を混合する方法は、特に限定するものではなく、慣用の装置等で行えばよい。

また、焼成に使用する装置も特に限定するものではなく、例えば、ロータリーキルン等を使用することができる。ロータリーキルンで焼成する際には、燃料代替廃棄物、例えば、廃油、廃タイヤ、廃プラスチック等を使用することができる。

なお、本発明で使用する焼成物においては、モルタルやコンクリートの強度発現性、特に初期強度発現性を向上させる観点から、フリーライム量が0.5～1.0質量%であることが好ましい。

【0013】

本発明の水硬性組成物は上記焼成物の粉碎物と、石膏を含むものである。石膏としては、2水石膏、 α 型又は β 型半水石膏、無水石膏等を単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

本発明においては、水硬性組成物中の全 SO_3 に対する2水石膏及び半水石膏中の SO_3 の割合は40質量%以上である。水硬性組成物中の全 SO_3 に対する2水石膏及び半水石膏中の SO_3 の割合が40質量%未満では、水硬性組成物の水和熱が大きくなり、またモルタルやコンクリートの流動性が低下するので好ましくない。水硬性組成物中の全 SO_3 に対する2水石膏及び半水石膏中の SO_3 の割合は、モルタルやコンクリートの流動性向上の観点や減水剤との相性等から、50～95質量%が好ましく、60～90質量%がより好ましい。

【0014】

また、本発明においては、水硬性組成物中の2水石膏及び半水石膏の含量に対する半水石膏の割合は SO_3 換算で30質量%以上である。2水石膏及び半水石膏の含量に対する半水石膏の割合が SO_3 換算で30質量%未満では、水硬性組成物の水和熱が大きくなり、またモルタルやコンクリートの凝結時間が極端に短くなる、流動性が低下する、硬化体の寸法安定性が低下する等の理由から好ましくない。2水石膏及び半水石膏の含量に対する半水石膏の割合は、モルタルやコンクリートの水和熱低減や流動性向上の観点から、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が特に好ましい。

なお、2水石膏・半水石膏の定量は、特開平6-242035号公報に記載される試料容器を使用した熱分析（熱重量測定等）により行うことができる。また、水硬性組成物中の全 SO_3 の定量は、化学分析により行うことができる。

【0015】

水硬性組成物中の石膏量は、モルタルやコンクリートの流動性や強度発現性等から、焼成物の粉碎物100質量部に対して、 SO_3 換算で1～5質量部であることが好ましく、2～3.5質量部であることがより好ましい。

【0016】

本発明の水硬性組成物の製造方法について説明する。

水硬性組成物の製造方法としては、例えば、

- 1) 焼成物と石膏を同時に粉碎する方法、
 - 2) 焼成物を粉碎し、該粉碎物に、石膏を混合する方法、
- 等が挙げられる。

上記1)の場合は、焼成物と石膏はブレン比表面積2500～4500 cm^2/g に粉碎することが好ましく、3000～4500 cm^2/g に粉碎することがより好ましい。

上記2)の場合は、焼成物はブレン比表面積2500～4500 cm^2/g に粉碎することが好ましく、3000～4500 cm^2/g に粉碎することがより好ましい。また、石膏としてはブレン比表面積2500～5000 cm^2/g のものを使用するのが好ましく、3000～4500 cm^2/g のものを使用するのがより好ましい。

なお、本発明において、水硬性組成物のブレン比表面積は、モルタルやコンクリートの流動性や強度発現性等から、2500～4500 cm^2/g であることが好ましく、3000～4500 cm^2/g であることがより好ましい。

【0017】

本発明の水硬性組成物は、ペースト、モルタル又はコンクリートの状態で使用される。減水剤としては、リグニン系、ナフタレンスルホン酸系、メラミン系、ポリカルボン酸系の減水剤（A E 減水剤、高性能減水剤、高性能A E 減水剤も含む）が使用できる。

モルタル又はコンクリートの状態で使用する場合は、通常モルタル、コンクリートの製造に使用されている細骨材・粗骨材、すなわち、川砂、陸砂、砕砂等や、川砂利、山砂利、碎石等を使用することができる。また、都市ゴミ、都市ゴミ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を溶融して製造した溶融スラグ、あるいは高炉スラグ、製鋼スラグ、銅スラグ、磚子屑、ガラスカレット、陶磁器廃材、クリンカーアッシュ、廃レンガ、コンクリート廃材等の廃棄物を細骨材・粗骨材の一部または全部に使用することができる。

なお、必要に応じて、支障のない範囲内で、空気連行剤、消泡剤等の混和剤を使用することは差し支えない。

【0018】

ペースト、モルタル又はコンクリートの混練方法は、特に限定するものではなく、例えば、1)各材料を一括してミキサに投入して1分以上混練する方法、2)水以外の材料をミキサに投入して空練りした後に、水を投入して1分以上混練する方法等で行うことができる。混練に用いるミキサは、特に限定するものではなく、ホバートミキサ、パンタイプミキサ、二軸ミキサ等の慣用のミキサで混練すれば良い。

ペースト、モルタル又はコンクリートの成形方法は、特に限定するものではなく、例えば、振動成形等を行えば良い。

また、養生条件も、特に限定するものではなく、例えば、気中養生、蒸気養生等を行えば良い。

【実施例】

【0019】

以下、実施例により本発明を説明する。

1. 焼成物の製造

原料として、下水汚泥、建設発生土、蛍石と、石灰石等の一般のポルトランドセメントクリンカー原料を使用して、表1に示す水硬率（H.M.）、ケイ酸率（S.M.）および鉄率（I.M.）となるように原料を調合した。調合原料を小型ロータリーキルンで1400～1450℃で焼成して、焼成物を製造した。この際、燃料として一般的な重油のほかに、廃油や廃プラスチックを使用した。使用した下水汚泥、建設発生土の化学組成（質量%）は、表2に示すとおりである。

なお、各焼成物中のフリーライム量は0.6～1.0質量%であった。

【0020】

【表1】

焼成物 No	水硬率 (H.M.)	ケイ酸率 (S.M.)	鉄率 (I.M.)	フッ素含有量 (質量%)	備 考
1	2.16	1.92	1.72	0.1	原料として廃棄物使用せず
2	2.17	1.93	1.68	0.1	原料の一部として下水汚泥を使用
3	2.16	1.95	1.70	0.05	原料の一部として下水汚泥および建設発生土を使用
4	2.18	1.95	1.71	0.3	原料の一部として下水汚泥、建設発生土および蛍石を使用
5	2.17	1.94	1.70	0.8	原料の一部として下水汚泥、建設発生土および蛍石を使用

【0021】

【表2】

	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	MgO	K ₂ O
下水汚泥	15.0	30.0	16.1	8.0	10.9	4.2	10.7	0.4	0.01	0.02
建設発生土	13.3	52.7	13.8	8.7	2.5	1.5	0.5	2.7	1.2	1.94

【0022】

2. 水硬性組成物の調製

表1の各焼成物100質量部に対して、排脱ニ水石膏（住友金属社製）及び前記排脱ニ水石膏を140℃で加熱して得た半水石膏を表3に示す量添加し、バッチ式ボールミルでブレン比表面積が $3250 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ となるように同時粉碎して、水硬性組成物を調製した。

【0023】

【表3】

	焼成物 No	石膏添加量*1(質量部)		[半水]		[2水]+[半水]	
		2水石膏	半水石膏	[2水]+[半水]		水硬性組成物中の全SO ₃	
実施例	1	0.5	2.0	80質量%		85.0質量%	
	2	0.5	2.0	80質量%		86.5質量%	
	3	0.5	2.0	80質量%		85.6質量%	
	4	0.5	2.0	80質量%		83.6質量%	
	5	0.5	2.0	80質量%		85.9質量%	
	6	1.25	1.25	50質量%		83.6質量%	
比較	1	2.25	0.25	10質量%		83.6質量%	
	2	0.024	0.096	80質量%		19.7質量%	

*1 SO₃換算

注)・水硬性組成物中の全SO₃の定量は化学分析により行った

・表3中[2水]は2水石膏中のSO₃、[半水]は半水石膏中のSO₃を示す。

【0024】

3. モルタル用材料

上記水硬性組成物以外の材料を以下に示す。

- 1) 細骨材；「JIS R 5201(セメントの物理試験方法)」に定める標準砂
- 2) 減水剤；ポリカルボン酸系高性能AE減水剤(エヌエムビー社製「レオビルドSP8N」)
- 3) 水；水道水

【0025】

4. モルタルの製造および評価

上記水硬性組成物、細骨材、水および減水剤を使用して、モルタルを調製し、以下の測定を行った。

1) 水和熱

「JIS R 5201(セメントの物理試験方法)」に準じて測定した。

2) 凝結

「JIS R 5201(セメントの物理試験方法)」に準じて測定した。

3) フロー値

混練直後のモルタルをフローコーン（上面直径5cm、下面直径10cm、高さ15cm）に投入し、フローコーンを上方へ取り去った際のモルタルの広がり測定し、フロー値を求めた。なお、モルタルの配合は、水/水硬性組成物(質量)比=0.35、細骨材/水硬性組成物(質量)比=2.0、減水剤/水硬性組成物(質量)比=0.0065とした。

4) 圧縮強度

モルタルの圧縮強度（3日、7日および28日）を「JIS R 5201(セメントの物理試験方

法)」に準じて測定した。なお、モルタルの配合は、水／水硬性組成物(質量)比=0.5、細骨材／水硬性組成物(質量)比=3.0とした。

その結果を表4に示す。

【0026】

【表4】

		水和熱(J/g)		凝結(min)		フロー値 (mm)	圧縮強度(N/mm ²)		
		7日	28日	始発	終結		3日	7日	28日
実施例	1	345	394	110	185	318	35.4	47.9	60.7
	2	347	397	115	190	312	35.1	48.5	61.0
	3	350	398	105	170	243	34.3	48.2	60.3
	4	307	361	155	230	337	36.2	48.9	60.8
	5	290	343	205	280	348	37.0	49.2	61.0
	6	340	397	160	235	271	35.8	48.5	60.5
比較例	1	367	411	175	245	212	35.2	47.9	60.9
	2	—	—	—	5	100	—	—	—
	3	332	385	125	200	254	30.6	41.3	59.4

比較例3は、市販普通ポルトランドセメントを使用した場合の測定値を示す。

【0027】

表4より、本発明の水硬性組成物(実施例1～6)を使用したモルタルでは、水和熱は小さく、流動性は良好であることが分かる。また、本発明の水硬性組成物を使用したモルタルでは、強度発現性も良好であることが分かる。

一方、本発明で規定する以外の水硬性組成物(比較例1～2)を使用したモルタルでは、水和熱は大きく、流動性も悪かった。なお、比較例2では、急速に凝固したため水和熱、凝結始発、圧縮強度は測定できなかった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】水和熱を小さくすることができ、かつ流動性に優れるモルタルやコンクリートを製造することができる水硬性組成物を提供する。

【解決手段】水硬率 (H.M.) が1.8~2.3、ケイ酸率 (S.M.) が1.3~2.3、鉄率 (I.M.) が1.3~2.8である焼成物の粉碎物と、石膏を含む水硬性組成物であって、水硬性組成物中の全 SO_3 に対する2水石膏及び半水石膏中の SO_3 の割合が40質量%以上であり、かつ、2水石膏及び半水石膏の含量に対する半水石膏の割合が SO_3 換算で30質量%以上である水硬性組成物。

上記焼成物は1.0質量%以下のフッ素を含有することが好ましい。

また、上記焼成物は、産業廃棄物、一般廃棄物及び建設発生土から選ばれる一種以上を原料として製造することができる。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 6 8 4 2 8
受付番号	5 0 4 0 0 3 9 9 6 8 6
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 6 年 3 月 1 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 3月11日

特願 2 0 0 4 - 0 6 8 4 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 4 0]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 6 月 1 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区明石町 8 番 1 号

氏 名

太平洋セメント株式会社